PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 22. | 1. November 1904. | 5. Jahrgang.

Redaktionsschluss für No. 23 am 2. November 1904.

INHALT:

Originalmitteilungen:
J. Elster u. H. Geitel, Über die Aufnahme von Radiumemanation durch den menschlichen Körper. S. 729.
A. H. Bucherer, Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge. S. 730.
E. Bose, Kinetische Theorie und Radioaktivität. II. S. 731.
A. Debierne, Über das Aktinium. S. 732.
G. C. Simpson, Über das normale elektrische Feld der Erde. S. 734.
F. Streintz, Über die Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium. S. 736.
A. Wassiljewa, Wärmeleitung in Gasgemischen. S. 737.
K. R. Johnson, Einige Beobachtungen über die Wirkung des Lochunterbrechers. S. 742.
Berichtigung. S. 744.
Personalien. S. 744.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Aufnahme von Radiumemanation durch den menschlichen Körper.

Von J. Elster und H. Geitel.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind durch eine Mitteilung des Herrn J. R. Ashworth veranlasst worden, die vor kurzem in der Zeitschrift Nature [1]) erschienen ist und nach welcher die menschliche Atemluft eine gewisse auf Ionisierung beruhende Leitfähigkeit zeigen soll.

Nach Angabe von Herrn Ashworth kann man das Funkenspiel einer Whimshurstschen Maschine, das man durch allmähliche Vergrösserung des Elektrodenabstands gerade unterbrochen hat, durch Einblasen von Atemluft zwischen die Entladerkugeln wieder herstellen. Verf. verbindet ferner einen isolierten Metallstab, der mit einem zur Erde abgeleiteten Cylinder aus Metall umgeben ist, mit einem Elektroskop, und findet, dass die Entladung 60—70 Proz. schneller als sonst vor sich geht, wenn Luft aus der Lunge durch den Cylinder geblasen wird. Die schlechte Isolation von Elektroskopen in mit Menschen erfüllten, ungenügend ventilierten Räumen wird mit diesem Versuche in Verbindung gebracht und auf eine Ionisierung der Atemluft zurückgeführt.

Mittels des früher von uns beschriebenen Apparates [2]) zur Untersuchung der Leitfähigkeit von Luftproben musste es leicht sein, festzustellen, ob in der That die Atemluft ionenreicher als die gewöhnliche ist. Unter die 8,8 Liter fassende Metallglocke, die das geeichte Elektroskop in dem genannten Apparat bedeckt, leiteten wir die Luftmenge von 5 kräftigen Atemzügen direkt durch Einblasen in den unteren Rohransatz ein, während der obere offen gehalten wurde. Mochte die Elektrizitätszerstreuung während des Einblasens der Luft oder nach Abschluss der Hähne bei völliger Ruhe des Inhalts der Glocke bestimmt werden, in keinem Falle zeigte sich ein den normalen überschreitender Betrag, auch war es gleichgültig, ob die Luft vor Eintritt in den Apparat durch Watte filtriert und in einem Kühlrohr von der Hauptmasse des in ihr enthaltenen Wasserdampfs befreit wurde.

Hiernach zeigt die ausgeatmete Luft normalerweise keinen grösseren Ionengehalt als die natürliche, es ist daher anzunehmen, dass in den Versuchen des Herrn Ashworth eine unbekannte Fehlerquelle wirksam gewesen ist.

Es schien uns nun nicht ohne Interesse, die Untersuchung der Atemluft auf Leitfähigkeit bei jemandem vorzunehmen, der kurz vorher viel mit radioaktiven Substanzen in Berührung gekommen war und ihre Emanation unbeabsichtigterweise eingeatmet hatte. Es war anzunehmen, dass die letztere im Blute in gewisser Menge gelöst wäre und entsprechend der erreichten Tension an die ausgeatmete Luft wieder abgegeben werden würde.

Herr F. Giesel, der sich täglich mehrere Stunden lang in Räumen aufhält, in denen Radiumpräparate hergestellt werden, war so freundlich, uns diesen Versuch zu ermöglichen, indem er etwa 18 Stunden nach Verlassen seines Laboratoriums Luft unter die Glocke des zur Untersuchung dienenden Apparates blies. Hierbei musste die Atemluft ein mit Wasser von etwa 8° C. gekühltes Rohr und ein lockeres Wattefilter passieren. Der Versuch wurde zweimal angestellt, in jedem Falle hatte die ausgeatmete Luft ein wesentlich über dem Normalen liegendes Leitvermögen.

Wir teilen die Zahlen einer Messungsreihe hier mit:

Normaler Spannungsverlust in 1 h vor Beginn des Versuches: 10,6 Volt.

Spannungsverlust in der Atemluft, der normale ist abgezogen:

1) Nature **70**, 454, 1904.

2) Diese Zeitschrift **5**, 321, 1904; Zeitschrift für Instrumentenkunde **24**, 193, 1904.

Unmittelbar nach Eintritt der Atemluft in den Apparat:	Nach					
	2 h	3 h	7 h	24 h	48 h	72 h
25,4	27,5	27,8	29,0	24,3	19,4	15,1.

Nach circa 72 h wurde die Atemluft durch natürliche ersetzt, der Spannungsverlust in dieser ergab sich zuerst zu 16,2 Volt pro Stunde und nahm in 4 Stunden auf 9,1 ab, ein Zeichen, dass der Apparat induzierte Aktivität angenommen hatte.

Das Ansteigen der Leitfähigkeit in den ersten Stunden ist eine bekannte Erscheinung, die stets bei emanationshaltiger Luft beobachtet wird, sie ist wie die induzierte Aktivität auf die Bildung des von Herrn Rutherford angenommenen Körpers „Emanation X" zurückzuführen.

Wie die erhaltenen Zahlen erkennen lassen, fällt die Leitfähigkeit der untersuchten Luft in 3 Tagen etwa auf die Hälfte des Anfangsbetrags, sie dürfte also der Gegenwart von Radiumemanation zuzuschreiben sein.

Während hiernach die ausgeatmete Luft normalerweise keine aktive Emanation enthält und auch kein gesteigertes Leitvermögen hat, kann durch fortgesetztes Einatmen emanationshaltiger Luft der menschliche Körper merkliche Mengen von Emanation aufspeichern, die z. T. beim Atmen in inaktiver Luft wieder abgegeben wird.[1]) — Vielleicht ist die Untersuchung der Atemluft auf ihren Emanationsgehalt wegen ihrer leichten Ausführbarkeit von einigem Werte bei physiologischen Versuchen mit Radium, auch dürfte es von Interesse sein, auf dieselbe Weise die Aufnahme radioaktiver Substanzen durch den Körper nach dem Genusse emanationshaltiger Wässer zu erproben.

1) Auch der Urin der Versuchsperson (ca. 200 ccm) gab beim Durchperlen von Luft an diese eine Emanationsmenge ab, die ihre Leitfähigkeit auf das 7fache der normalen erhöhte.

(Eingegangen 15. Oktober 1904.)

Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge.

Von A. H. Bucherer.

In einer interessanten Arbeit hat E. Bose[1]) versucht, eine Beziehung zwischen Radioaktivität und kinetischer Theorie abzuleiten. E. Bose schliesst aus der Einatomigkeit der Radiumemanation, dass der Zerfall der radioaktiven Substanz ganz unabhängig von der Temperatur sein müsse und weist auf die experimentelle Thatsache hin, dass die zeitliche Abklingungskonstante der Radioaktivität bei -180^0 dieselbe ist wie bei $+450^0$. — Vor einiger Zeit habe ich Betrachtungen über die Abhängigkeit des Zersetzungsprozesses von der Temperatur angestellt[1]) und bin zu anderen Resultaten gelangt. Da die aufgeworfene Frage von Wichtigkeit ist, so möchte ich mir gestatten, einen Einwand gegen die Überlegungen Boses vorzubringen und gleichzeitig meine eigene Ansicht darzulegen.

Die Folgerungen der kinetischen Gastheorie bezüglich des Verhältnisses der spezifischen Wärme der einatomigen Gase, wie z. B. des Quecksilberdampfes stützen sich auf die Annahme, dass ein einatomiges Gas keine innere Energie besitze, dass also jede bei konstantem Volumen erfolgende Wärmezufuhr zur Erhöhung der Energie der fortschreitenden Bewegung verbraucht werde. Aber diese Annahme darf nicht bei einem Gase gemacht werden, welches erfahrungsgemäss eine eminent hohe innere Energie besitzt. A priori kann diese Energie ebensogut von der Temperatur abhängen, wie nicht. Nimmt sie mit der Temperatur zu, so muss nach den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie das Verhältnis $\frac{C_p}{C_v}$ kleiner sein als 1,666. Bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge von Emanationsgas ist dieses Verhältnis noch ganz unbekannt. — Herr Bose führt nun zur Stütze seiner Ansicht an, dass die Abklingungskonstante zwischen weiten Temperaturgrenzen unveränderlich ist. Diese Konstanz ist gewiss sehr bemerkenswert, aber die Abklingungskonstante steht in keiner notwendigen Beziehung zur Abhängigkeit der inneren Energie des Atoms von der Temperatur. Um eine Konstanz der inneren Energie nachzuweisen, hätte man bei verschiedenen Temperaturen die Strahlung in dickwandige Metallgefässe eintreten und die Wärmeabgabe messen müssen.

Derartige Messungen liegen nicht vor. Ich kann deshalb nicht nur nicht zugeben, dass theoretische oder experimentelle Belege dafür vorhanden sind, dass die Zersetzung „sich völlig unabhängig von der Temperatur" vollzieht, sondern im Gegenteil, ich glaube theoretische und experimentelle Gründe für die Annahme einer Abhängigkeit anführen zu können. Wenn das Atom des Emanationsgases zerfällt, so wird es einen Weg geben, auf dem der Vorgang ein Maximum von Arbeit bei konstanter Temperatur leistet. Bei einer Strahlung, welche ohne Reibungsverluste vor sich geht, wird die umkehrbare Arbeit hauptsächlich in der Erzeugung der kinetischen Energie der elektromagnetischen Massen bestehen, ausser der potentiellen Energie der getrennten Elektrizitäten. Man darf wohl aus den bisherigen Beobachtungen schliessen, dass auch bei „freier" Strahlung eine bedeutende

1) E. Bose, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 1, 133, 1904.

1) A. H. Bucherer, Sitzungsb. der Niederrhein. Ges. 11. Juli 1904.

reversible Wärmemenge frei wird. Bezeichnen wir diese pro Gramm des zersetzten Gases mit q und die geleistete Arbeit mit W, so ist bei konstanten Temperaturen

$$q = -T \frac{dW}{dT}$$

Das heisst die „Affinität" der Reaktion muss mit steigender Temperatur stark abnehmen. Mit anderen Worten die Geschwindigkeit der Strahlen muss stark verringert werden. Dies steht im besten Einklang mit einer Beobachtung Curies, welcher konstatierte, dass die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen bei höheren Temperaturen sehr gering wird.

Soll die innere Energie von der Temperatur unabhängig sein, so müsste:

$$T(W + K_1) = K_2$$

sein, wo K_1 und K_2 Konstanten bedeuten.

Man könnte nun noch einen Schritt weiter gehen und sich fragen, ob bei hohen Temperaturen der Zersetzungsvorgang rückgängig gemacht werden kann, nach Analogie derjenigen chemischen Substanzen, welche einen starken negativen Temperaturkoeffizienten der Affinität besitzen. Es würde sich dann aus den Zersetzungsprodukten des Emanationsgases, unter welchen sich auch Helium befindet, wieder bei hohen Temperaturen Emanationsgas bilden. Vielleicht böte sich hier ein viel versprechendes Feld der Forschung.

Zum Schluss möchte ich nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, dass, wenn ich mit Vorstehendem eine abweichende Auffassung von den Zersetzungsvorgängen bringe, ich doch die interessanten Ausführungen des Herrn E. Bose im übrigen durchaus würdige.

Bonn a/Rh., den 6. Oktober 1904.

(Eingegangen 6. Oktober 1904.)

Kinetische Theorie und Radioaktivität. II.

Von Emil Bose.

Der vorstehende Artikel von Herrn A. H. Bucherer „Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge" veranlasst mich, meinen früheren Überlegungen einige weitere Erläuterungen hinzuzufügen. Ich zeigte auf Seite 356 dieses Bandes, sowie Jahrbuch der Radioaktivität 1, 133, dass die Formel der kinetischen Gastheorie: $\gamma_p/\gamma_v = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}$ für den Fall $\beta = 0$ aussagt, dass bei einem einatomigen Gase die innere Energie des Atoms durch Temperatursteigerung keinen Zuwachs erfährt. Wir werden demnach also anzunehmen haben als Folgerung der kinetischen Theorie, dass der Energieinhalt eines Atom eines einatomigen Gases, z. B. eines Quecksilberatoms im Dampfe dieses Metalls unabhängig von der Temperatur[1]) ist. Dasselbe gilt analog für die innere Energie der Atome der von Ramsay entdeckten Edelgase. Nun haben die Untersuchungen von Ramsay und Soddy über die Bildung von Helium aus Radium es wahrscheinlich gemacht, dass Radiumemanation ebenfalls ein einatomiges Gas ist. Ich habe daher meine Folgerung aus der kinetischen Theorie auf die Atome der Radiumemanation angewandt und zu prüfen versucht. In der Thatsache, dass die Zerfallskonstante der Radiumemanation sich als durchaus unabhängig von der Temperatur ergeben hat, habe ich dann eine Bestätigung meiner Folgerung gesehen.

Hiergegen wendet sich Herr Bucherer und sagt zunächst, dass es ja noch nicht experimentell erwiesen sei, dass der Radiumemanation ebenfalls der Wert von $\gamma_p/\gamma_v = 1{,}666$ zukomme.[2]) Das ist ja nun zweifellos richtig und so ist denn Herr Bucherer der Ansicht, dass möglicherweise die Emanation des Radiums ein einatomiges Gas sein kann, ohne dass die Atomenergie bei demselben unabhängig von der Temperatur zu sein brauchte. Dann würde eben diesem einatomigen Gase ein kleinerer Wert des Verhältnisses γ_p/γ_v zukommen. Der Konstanz der Abklingungskonstanten der Radiumemanation misst Herr Bucherer keine Bedeutung bei und meint, dass zur sicheren Begründung des von mir gezogenen Schlusses nur Versuche über die Wärmeabgabe des Radiums bei verschiedenen Temperaturen dienen könnten.

Ich möchte nun zu zeigen versuchen, dass dem Umstande, dass die Zerfallskonstante der Radiumemanation unabhängig von der Temperatur ist, doch wohl eine grössere Bedeutung beizumessen ist, als Herr Bucherer demselben zugestehen möchte. Dass die Konstante des zeitlichen Zerfalls sich nicht ändern sollte, wenn die innere Energie eines Atoms der Emanation mit der Temperatur sich änderte, ist ausserordentlich unwahrscheinlich, wie eine einfache kinetische Überlegung deutlich zeigt. Wir haben die Atome einer radioaktiven Sub-

1) Nicht Null, wie Herr Bucherer Zeile 5 des zweiten Abschnittes annimmt. Die kinetische Überlegung verlangt nur, dass die Atomenergie eine Konstante sei; nicht, dass diese Konstante den besonderen Wert Null besitzt; ihr Wert kann sogar beliebig gross sein. Die in Zeile 9 desselben Absatzes mir zugeschriebene Annahme, dass etwas Null sei, was erfahrungsgemäss eminent gross ist, habe ich also gar nicht gemacht. Ich habe mich vielmehr an beiden oben citierten Stellen völlig deutlich ausgedrückt.

2) Mit demselben Rechte kann man aber bei jedem neuen einatomigen Gase, solange keine Bestimmung von γ_p/γ_v vorliegt, zweifelhaft sein, ob diesem Quotienten der Wert 1,666 zukommt. Ich würde aber diesen Zweifel in dem besonderen Falle der Radiumemanation durchaus teilen, wenn nicht eben die Thatsache der Invarianz der Abklingungskonstanten dem Schlusse Sicherheit verliehe.

stanz nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse als metastabile Gebilde zu betrachten, die unter gewissen Umständen zerfallen. Dieser Zerfall erfolgt unter der Einwirkung der im Innern des Atoms aufgespeicherten verhältnismässig ungeheuer grossen Energiemenge. Die Konstante des zeitlichen Zerfalls ist ein Mass der Metastabilität, indem sie anzugeben gestattet, in welcher Zeit etwa die Hälfte einer ursprünglich vorhandenen Anzahl von Atomen zerfällt. Kinetisch betrachtet ist die Abklingungskonstante der Radioaktivität ein Mass für die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Konstellation der Atomenergie eine derartige ist, dass ein Zertrümmern des Atoms erfolgen kann.[1]) Die Wahrscheinlichkeit dafür aber, dass die Energie eines Atoms sich gerade in einer für den Zerfall günstigen Konstellation befindet, ist natürlich im allgemeinen zweifellos abhängig von der Menge der Energie, welche zur Verfügung steht; nimmt diese Energiemenge ab, so werden die zur Zertrümmerung des Atoms führenden Konstellationen seltener werden als bisher und umgekehrt.[2]) Die Geschwindigkeit des Zerfalls oder die Abklingungskonstante der Radioaktivität würde also durch eine Änderung der Atomenergie höchstwahrscheinlich stark beeinflusst werden. Eine Vermutung, wie sie Herr Bucherer zu hegen scheint, dass nämlich auch bei variierender Atomenergie die Konstante des zeitlichen Zerfalls die gleiche bleiben könnte, würde zu sehr gezwungenen Annahmen führen müssen; etwa zu dem Satze, dass die Widerstandsfähigkeit eines Atoms gegen den Zerfall genau proportional mit dem im Atom enthaltenen Energievorrat sein müsste. Eine solche Annahme hat etwas sehr wenig Plausibles, man würde eher geneigt sein zu glauben, dass die Widerstandsfähigkeit gegenüber grösseren Kräften kleiner wäre.

Ich stimme Herrn Bucherer durchaus zu, dass ein Beweis für die Richtigkeit meiner übrigens mit aller Reserve ausgesprochenen Folgerung durch die Messung der von radioaktiven Substanzen ausgesandten Gesamtenergie bei verschiedenen Temperaturen nicht erbracht werden kann, doch glaube ich nicht, zugeben zu dürfen, dass meiner Art der Begründung eine gewisse Beweiskraft abzusprechen ist. Die von Herrn Bucherer geforderte Art der Prüfung der Abhängigkeit der Atomenergie von der Temperatur dürfte übrigens ziemlich schwierig auszuführen sein, falls nur wenige Milligramme Substanz zur Verfügung stehen.

1) Die Angabe Curies, dass die Hälfte einer vorhandenen Emanationsmenge in vier Tagen zerfällt, bedeutet kinetisch: Das Eintreten von Konstellationen der Atomenergie, die zur Zertrümmerung des Atoms führen, besitzt eine solche Wahrscheinlichkeit, dass man dasselbe innerhalb von vier Tagen bei der Hälfte der vorhandenen Atome erwarten kann. (Vergl. P. Curie, diese Zeitschrift 5, 346, 1904.)

2) Diese Überlegung scheint mir zu zeigen, dass die Abklingungskonstanten doch in einer notwendigen Beziehung zur inneren Energie des Atoms stehen.

Was die von Herrn Bucherer herangezogenen Resultate über die Durchdringungsfähigkeit von Radiumstrahlen bei verschiedenen Temperaturen betrifft[1]), so glaube ich, dass es sich hier gegenüber den klaren zahlenmässigen Verhältnissen beim Absterben der Emanation um viel zu komplizierte Vorgänge handelt, als dass aus denselben sicherere Schlüsse als aus der Abklingungskonstante gezogen werden könnten. Wünschenswert wäre zweifellos ausser der Durchführung des oben von Herrn Bucherer vorgeschlagenen Versuchs noch eine Ausführung der Bestimmung von γ_p/γ_v für die Radiumemanation, ein Wunsch, dessen Erfüllung allerdings ebenfalls auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen dürfte.[2])

1) Die Herr Bucherer übrigens nicht citiert, und auf die ich deshalb auch zur Zeit nicht näher eingehen will.

2) Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen durch Druckfehler total entstellten Satz meines ersten Artikels über diesen Gegenstand richtig stellen. Auf Seite 356 dieses Bandes muss die Fussnote lauten: Wenngleich auch die Ansicht Vertreter findet, dass die radioaktiven Stoffe nur als Energietransformatoren fungieren, wie das z. B. bei anderer Gelegenheit für die Strahlung leuchtender Gase angenommen wird.

(Eingegangen 7. Oktober 1904.)

Über das Aktinium.

Von André Debierne.

Von den chemischen Eigenschaften, die ich in meinen ersten Veröffentlichungen über oben genannte radioaktive Substanz angegeben habe, möchte ich hier nur noch erwähnen, dass dieselbe bei der Ausfällung unlöslicher Sulfate und besonders von Baryumsulfat mitgenommen wird, dass sie von Oxalsäure zusammen mit den seltenen Erden ausgefällt wird und dass der von mir bei meinen ersten Veröffentlichungen erhaltene aktivste Bestandteil besonders Thorium enthielt, welches seinem Spektrum nach von Demarçay charakterisiert worden ist. Ich fügte im übrigen hinzu, „dass man nicht sicher sein könnte, dass diese Substanz bei allen ihren Reaktionen neben Thorium auftritt.“ [1])

Die mit grosser Mühe aus den seltenen Erden der Pechblende gewonnene Thoriummenge ist nämlich ausserordentlich klein, und wenn dieses Thorium auch sehr aktiv ist, so enthält es doch nur einen sehr kleinen Bruchteil der in den seltenen Erden enthaltenen Gesamtmenge Aktinium; nach Abscheidung dieses aktiniumhaltigen Thoriums nahm die Aktivität derselben nicht bedeutend ab. Bei weiterer Behandlung stellte man fest, dass die Aktivität sich in den

1) Comptes rendus, 1899 und 1900.

Cerium-Erden konzentriert und dass in diesen nach den von mir angewandten Methoden der Cerium-Bestandteil aktiver ist als der andere aus Lanthan und Didym bestehende Teil.

An diesen Substanzen, deren chemische Zusammensetzung variabel ist, habe ich die radioaktiven Eigenschaften von Aktinium untersucht und bisher keinerlei Erscheinungen wahrnehmen können, welche irgendeinen Unterschied in der Natur der Radioaktivität der verschiedenen Proben darthäte.

Was die Radioaktivität anbelangt, so will ich daran erinnern, dass im Gegensatz zum Radium die Emanation sehr leicht von festen Verbindungen ausgesandt wird, und dass die von ihr hervorgerufene Ionisation bedeutend grösser als bei der Strahlung des festen Körpers ist.[1]) Dieselbe ruft natürlich die Phosphoreszenz verschiedener Substanzen hervor, und besonders die von Zinksulfid; wie bei der Radiumemanation kann man dann an dieser die von Crookes entdeckte Szintillationserscheinung beobachten. Schliesslich ist das Abnahmegesetz für die Emanation dadurch charakterisiert, dass die Abnahme auf den halben Wert in 4 Sek. eintritt, während bei der induzierten Radioaktivität die Abnahme auf den halben Wert 40 Min.[2]) beansprucht. Diese Zeitkonstanten sind bei Aktinium charakteristische Zahlen, vergleichbar mit den Perioden der Spektrallinien, welche gewöhnliche chemische Elemente kennzeichnen.

Einige Jahre nach meinen ersten Veröffentlichungen über das Aktinium hat Herr Giesel das Vorhandensein einer von ihm zunächst mit dem Namen „Emanationskörper" bezeichneten radioaktiven Substanz angekündigt, die er neuerdings „Emanium" genannt hat. Die von Herrn Giesel angegebenen hauptsächlichen Eigenschaften sind die folgenden[3]): Die radioaktive Masse wurde von radiumhaltigem Baryumsulfat mitgenommen und aus Pechblende gewonnen; sie fällt mit Oxalsäure zusammen mit seltenen Erden aus, und die von Herrn Runge und Precht angestellte spektroskopische Untersuchung hat gezeigt, dass das aktivste Präparat von Herrn Giesel besonders Lanthan und etwas Cerium enthielt. Als feste Verbindung giebt diese Substanz auch grosse Mengen Emanation ab, welche die Phosphoreszenz und das Scintillieren von Zinksulfid hervorrufen. Herr Giesel hat für diese Emanation noch keine Konstanten angegeben, aber gewisse, von Herrn Goldstein über den Einfluss des Vakuums festgestellte Resultate sind mit den von mir bei früherer Gelegenheit über Aktinium[4]) veröffentlichten

1) Comptes rendus, 1903.
2) Comptes rendus, 1904.
3) Berichte, 1904.
4) Comptes rendus, 1903.

identisch. Schliesslich hat Herr Giesel mit seiner Substanz dieselben Aktivierungswirkungen an Baryumsalzen festgestellt, wie ich sie früher mit Aktinium[1]) erzielt habe.

Die auffälligen Analogien zwischen der Gieselschen Substanz und Aktinium hatten mich gleich bei den ersten Veröffentlichungen Herrn Giesels zu der Annahme geführt, dass zwischen beiden Substanzen Identität bestehe. Es ist diese Meinung, welche von Herrn Rutherford in seinem Buche über die „Radioaktivität" angenommen ist. Schliesslich haben Herr und Frau Curie, Herr Giesel und ich bei Herrn Giesels kürzlicher Anwesenheit in Paris einige vergleichende Beobachtungen über die charakteristischen Phosphoreszenz-Erscheinungen machen können, die von der Emanation beider Präparate hervorgerufen werden; die erzielten Ergebnisse waren in beiden Fällen identisch.

Diese Identität ist kürzlich noch durch eine Arbeit von Fräulein Brooks über induzierte Radioaktivität[2]) bestätigt worden. Die Verfasserin hat für die Zeitkonstante der Abnahme der von einer Gieselschen Substanz hervorgerufenen induzierten Radioaktivität dieselbe Zahl gefunden, die ich für Aktinium angegeben hatte; hieraus schliesst sie auf Identität der beiden Substanzen.

Es steht daher ganz ausser Zweifel, dass das Gieselsche aktive Lanthan dieselbe radioaktive Substanz enthält, wie das von mir früher dargestellte aktive Thorium. Ich habe auch mit den sehr aktiven Präparaten, die ich zur Zeit besitze, leicht mindestens ebenso intensive Phosphoreszenzwirkungen erzielen können, wie sie Herr Giesel in seinen letzten Mitteilungen angiebt.

Der Name Aktinium ist daher ausschliesslich zur Bezeichnung dieser radioaktiven Substanz anzuwenden, und alle über den „Emanationskörper" und das „Emanium" veröffentlichten Arbeiten beziehen sich auf das radioaktive Element Aktinium.

Man sieht leicht ein, dass die Unterschiede in der Natur der das Aktinium begleitenden Elemente daher rühren, dass dieses in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Ferner wirkt dabei mit die grosse Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Thorium und den verschiedenen seltenen Erden, und schliesslich auch die Unterschiede der angewandten Konzentrationsverfahren.

So kann z. B. fraktionierte Krystallisation des Bestandteils Lanthan-Didym ein dem von Herrn Giesel angegebenen entgegengesetztes Resultat liefern. Herr G. Urbain, der kürzlich wichtige Fraktionsverfahren in der Serie der

1) Comptes rendus, 1900.
2) Philosophical Magazine 1904.

seltenen Erden entdeckt hat, war so gut, in seinem Laboratorium ein Fraktionieren durch Krystallisation des Mangan-Doppelnitrats der von mir gelieferten aktiven Erden der Pechblende auszuführen. Nach ungefähr 1500 maligem Umkrystallisieren schieden sich die verschiedenen Körper Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium in der angegebenen Reihenfolge ab, und während die am wenigsten löslichen Lanthanbestandteile fast vollständig inaktiv sind, zeigten sich die löslichen Bestandteile Neodymsamarium äusserst aktiv. Man kann auf diese Weise eine Konzentration der Aktivität mit Neodym und Samarium erzielen. Mit Sicherheit wird man die chemischen Eigenschaften von Aktinium erst dann feststellen können, wenn man dasselbe in nennenswerter Menge in reinem Zustande erhalten haben wird.

Das Krystallisieren der Doppelnitrate scheint für die Konzentration von Aktinium gute Resultate zu liefern. Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Urbain eine Fraktionierungsreihe der verschiedenen Aktinium enthaltenden Bestandteile festgestellt, deren Ergebnisse wir demnächst zu veröffentlichen gedenken.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Sorbonne, Paris.

(Aus dem Französischen übersetzt von A. Gradenwitz.)

(Eingegangen 30. September 1904.)

Über das normale elektrische Feld der Erde.

Von George C. Simpson.

1. Herr Prof. Ebert sagt in seiner Erwiderung auf meine Kritik seiner Theorie (diese Zeitschrift **5**, 500, 1904): „Wenn sich Herr Simpson der kleinen Mühe unterziehen wollte, dieselben (Versuche) zu wiederholen" etc. Wenn ich es auch aufrichtig bedauere, so macht es mir doch meine augenblickliche Thätigkeit unmöglich, seinen Rat zu befolgen; ich fühle aber die Notwendigkeit, die einmal begonnene Kontroverse fortzusetzen, zunächst da ich zu Prof. Eberts Erwiderung das eine oder andere bemerken muss, und zweitens, weil Prof. Eberts Versuche und Zahlenwerte an und für sich schon dazu ausreichen, darauf eine sehr interessante Untersuchung aufzubauen.

Der neue von Herrn Prof. Ebert beschriebene Versuch, bei dem ein mit radioaktiver Erde gefülltes Glasgefäss an Stelle des früher verwandten porösen Gefässes mit darin enthaltenem radioaktiven Präparat tritt, stellt einen bedeutenden Fortschritt dar, sodass ich die in meiner früheren Kritik erhobenen Einwände freilich auf denselben nicht anwenden kann. Es muss zugestanden werden, dass Prof. Ebert mit seinen neuen Versuchen die Wirklichkeit des physikalischen Prozesses bewiesen hat, auf dem er seine Theorie aufbaut; nichtsdestoweniger beweisen sie nicht, dass mein Einwand gegen den früheren Versuch mit dem Toncylinder unbegründet war; auch hat Herr L. N. Endröss nicht „gerade den Punkt eingehender studiert, auf den Herr Simpson am Schluss seiner Bemerkung 3 hinweist". Ich wandte gegen die Dünne der porösen Wände des Toncylinders ein, dass die Versuche des Herrn Endröss sich auf eine poröse Scheidewand beziehen, deren Substanz selbst radioaktiv ist, was eine grundverschiedene Sache ist.

2. Mir war die bekannte Thatsache durchaus nicht fremd, dass der Potentialgradient mit der Höhe über der Erdoberfläche abnimmt; aber ich hätte mich vielleicht besser ausdrücken sollen. Anstatt zu sagen: „an einem normalen Tage kann man annehmen, dass der Potentialgradient 100 Volt pro Meter beträgt, und sich bis zu einer grösseren Höhe als 1000 Meter erstreckt," hätte ich sagen sollen: „an einem normalen Tage kann man annehmen, dass der Potentialgradient sich bis zu einer grösseren Höhe als 1000 Meter erstreckt, und dass sein Mittelwert zwischen der Erde und der Höhe von 1000 Meter für das ganze Jahr zu ungefähr 100 Volt pro Meter anzunehmen ist," was meiner Meinung nach eine korrekte Behauptung ist.

Um den Potentialgradienten zu erhalten, sagte ich, wäre ein senkrechter Luftstrom von 1 cm/Sek. notwendig, und ein solcher Luftstrom wäre nur über einem sehr kleinen Teile der Erdoberfläche vorhanden. Hiergegen wendet Herr Prof. Ebert folgendes ein: Da die Frage, ob der atmosphärische Kreislauf zur Erzeugung des normalen elektrischen Erdfeldes ausreicht, wenn eine Trennung von Elektrizität an der Erdoberfläche stattfindet, überaus wichtig ist (sie bezieht sich nämlich auch auf andere Theorien als die Prof. Ebertsche und im besonderen auf die von Elster und Geitel), so verdient sie eine äusserst sorgfältige Betrachtung. Prof. Ebert behauptet, dass ein senkrechter Luftstrom von mehr als 1 cm/Sek. „bei Schönwetterperioden im Sommer stattfindet", was durchaus zutreffend ist; das normale Feld der Erde ist jedoch nicht eine Erscheinung, die nur bei schönem Wetter im Sommer auftritt, sondern es ist dies eine im ganzen Jahre zu beobachtende Thatsache, und wenn man den senkrechten Strom in Erwägung zieht, von dem die Erscheinung herrühren kann, so muss man nicht nur die des Sommers, sondern die des ganzen Jahres in Betracht ziehen. Aufsteigende Ströme lassen sich in zwei Klassen einteilen: 1. Die von der lokalen Erwärmung der Erdoberfläche herrührenden und 2. diejenigen,

welche Cyklone zu begleiten pflegen. Die zu der ersten Klasse gehörenden können sehr bedeutende Geschwindigkeiten erreichen, und sind, wie Dr. Gerdien gezeigt hat, ohne Zweifel die Ursache der Gewitter; wenn man jedoch das ganze Jahr in Betracht zieht, so kommen sie nur selten vor. Die wichtigsten sind die der zweiten Klasse, und ganz offenbar meint Dr. Gerdien diese letzteren, wenn er sagt: „als untere Grenze der Vertikalkomponente der Geschwindigkeit ausgedehnter aufsteigender Luftströme kann man etwa 0,1 m/Sek. annehmen", wobei ganz offenbar „untere Grenze" ein Druckfehler für „obere Grenze" ist. Dem ganzen Inhalte nach ist dies zweifellos so; auch kann ja die „untere Grenze" der Geschwindigkeit eines aufsteigenden Stromes nur 0 sein. Wir wissen nach wirklichen Messungen sehr wenig über die Grösse der aufsteigenden Luftströme in Cyklonen. In dem Werke von Sprung (Meteorologie S. 149) wurde für den aufsteigenden Strom der Wert 1 cm/Sek. in einer Höhe von 100 Meter und 10 cm/Sek. in einer Höhe von 1000 Meter (was mit den Dr. Gerdienschen Zahlen übereinstimmt) für einen Cyklon berechnet, der einen Wind von der Geschwindigkeit 26 Meter pro Sek. (d. h. einen Sturm) an der Oberfläche hervorrief. Wenn man die Anzahl solcher Cyklone auf der Erde in einem beliebigen gegebenen Augenblick und den Umstand in Betracht zieht, dass der Natur der Sache zufolge ein aufsteigender Luftstrom zu irgendeiner Zeit nur auf der halben Erdkugel vorhanden sein kann, so ist mein Zweifel in Bezug auf die Fähigkeit des atmosphärischen Kreislaufes, allein schon das normale Feld der Erde zu erhalten, meines Erachtens gerechtfertigt.

3. Wie ich oben festgestellt habe, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Prozess, auf welchem Prof. Ebert seine Theorie aufbaut, in der Natur wirklich in die Erscheinung tritt, so dass die einzige noch übrig bleibende Frage die folgende ist: ist dieser Prozess quantitativ ausreichend, um das normale Erdfeld zu erklären? Prof. Ebert behauptet, dass dem so ist (Met. Zeit. 1904, S. 201), und giebt Zahlen an, um dies zu beweisen; er zeigt, dass „pro cm^3 und Tag im Erdboden 29400 elektrostatische Einheiten in Form von Ionenladungen freigemacht werden, d. i. aber ca. das 753fache von dem, was in dieser Zeit pro m^2 zur Aufrechterhaltung der negativen Oberflächenladung nach dem oben gegebenen Überschlage benötigt wird." Was hat es jedoch zu bedeuten, wieviel Ionen sich im Erdboden befinden, wenn sie nicht austreten können? Anstatt die im Erdboden erzeugten Ionen zu betrachten, ist es sicher vorzuziehen, nur diejenigen in Betracht zu ziehen, welche an der Oberfläche auftreten können. Im folgenden will ich einen Versuch machen, den täglichen Minimal-Barometerabfall zu berechnen, welcher nach Prof. Eberts Theorie zum Ersetzen der an der Erdoberfläche zerstreuten Elektrizität erforderlich sein würde.

Wenn wir die Zahlen benutzen, die Prof. Ebert in der Meteor. Zeitschrift giebt (1904, S. 212), so finden wir, dass $\frac{2,7 \times 60}{100}$ e. s. Einheiten negativer Elektrizität pro Stunde an jedem Quadratmeter der Erdoberfläche zerstreut werden. Er fand auch durch direkte Versuche, dass die „Emanation im Erdboden" ca. 30—70 mal wirksamer ist, als die in der freien Atmosphäre vorhandene ionisierende Ursache. Nach anderen Messungen Prof. Eberts wissen wir, dass ungefähr eine elektrostatische Einheit freier Elektrizität beider Vorzeichen sich in jedem cbm. atmosphärischer Luft befindet; wenn wir daher die grössere oben angegebene Zahl (70) benutzen und annehmen, dass jeder Kubikmeter Luft im Erdboden 70 elektrostatische Einheiten freier positiver und negativer Elektrizität enthält, so machen wir sicher einen bedeutend zu hohen Anschlag, da wir dann die beträchtliche Wiedervereinigung vernachlässigen, welche in so bedeutend ionisierter Luft stattfinden würde, und auch die Absorption an den Wänden der unterirdischen Kapillaren nicht in Betracht ziehen. Um daher die von einem Quadratmeter Oberfläche verlorene Elektrizität zu ersetzen, muss $\frac{7,2 \times 60}{100 \times 70}$ cbm Luft von dem Erdboden hindurchgehen, wenn alle positive Elektrizität austritt und alle negative zurückbleibt.[1]) Diese Luft muss von dem Erdboden unmittelbar unterhalb des betreffenden Quadratmeters herrühren; die Luft unterhalb desselben ist jedoch keine unbegrenzte Grösse. Wenn wir erwägen, wie schnell man beim Graben im Erdboden auf Wasser oder auf festen Stein auftrifft, können wir keinen grossen Fehler begehen, wenn wir die Luft unterhalb einer Tiefe von 50 Metern vernachlässigen. Die Luft, deren Ausdehnung bei fallendem Barometer den Durchgang von Luft aus dem Erdboden durch unseren Quadratmeter Oberfläche veranlasst, ist daher in einem Prisma enthalten, dessen Querschnitt ein Quadratmeter beträgt, und das 50 Meter tief ist. Wenn man annimmt, dass der Erdboden vollständig aus Sand besteht, der 0,5

1) Dies giebt natürlich nur eine untere Grenze für die nötige Luftmenge an. Da die an der Oberfläche auftretende Elektrizität die Differenz zwischen den Mengen positiver und negativer Ionen darstellt, welche aus dem Erdboden austreten, so ist die Zahl, die im Text angegeben ist, offenbar bedeutend zu klein; nach meiner Schätzung ist sie 100 bis 1000 mal zu klein.

des Prismenvolumens einnimmt, so ist das Luftvolumen 25 cbm.

Nun haben wir gefunden, dass ein Luftvolumen $V = 25$ cbm sich pro Stunde um $dv = \frac{2,7 \times 60}{100 \times 70}$ cbm unter dem Einfluss eines Barometerfalls ausdehnen muss, um die an der Oberfläche notwendige Elektrizität zu liefern; d. h. wenn B die Barometerhöhe und dB der stündliche Fall des Barometers bedeutet, so haben wir $\frac{dB}{B} = \frac{dV}{V}$ oder $\frac{dB}{760} = \frac{7,2 \times 60}{100 \times 70 \times 25}$ d. h. $dB = 0,7$ mm.

Mit anderen Worten, das Barometer muss im Durchschnitt $0,7 \times 24$, d. h. fast 17 mm. pro Tag fallen, um die nötige Elektrizität zu liefern. Diese Zahl, bei der die zu Grunde liegende Annahme zu bedenken ist, zeigt, wie ungenügend der Prof. Ebertsche Prozess zur Lieferung der an der Erdoberfläche erforderlichen Elektrizität ist, welche die durch Zerstreuung verlorene kompensieren soll. Man wird auf diese Weise zu der Schlussfolgerung gedrängt, dass der von Prof. Ebert beschriebene Prozess in der Natur zwar stattfindet, jedoch nicht die Ursache des normalen elektrischen Erdfeldes darstellt.

Karasjok, den 2. September 1904.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Gradenwitz).

(Eingegangen 15. September 1904.)

Über die Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium.

Von Franz Streintz.

Vor kurzem wurden in dieser Zeitschrift von den Herren J. Blaas und P. Czermak[1]) Beobachtungen über auffallende, durch die photographische Platte erkennbare Erscheinungen mitgeteilt.

Insbesondere hat Herr Czermak das Verhalten verschiedener Metalle zur photographischen Platte und zu Jodkaliumstärkepapier untersucht. Dabei ergab sich die interessante Thatsache, dass sowohl blankes als amalgamiertes Zink imstande ist, eine in der Nähe befindliche photographische Platte zu schwärzen, wenn es ungefähr 24 Stunden auf sie eingewirkt hatte. Wurde eine Zinkplatte mit verdünnter Glyzerinlösung überzogen und darauf mit einer Schicht von Russ bedeckt, dann trat die Wirkung ganz besonders kräftig hervor, sowohl auf der Platte als auch auf einem mit Jodkaliumstärke getränkten Papiere.

Die anderen von Czermak untersuchten Metalle, und zwar Aluminium, Zinn und „Messing" riefen keine Veränderung hervor.

Zur Erklärung der Erscheinung nimmt Czermak an, dass Zink Ozon okkludiert enthalte, ferner, dass sich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auch Wasserstoffsuperoxyd an der Oberfläche des Metalles bilde. Damit mögen wohl gleichfalls von Blaas und Czermak beobachtete Erscheinungen erklärt werden an Stoffen, die auf die photographische Platte nur dann einwirken, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt worden waren. Von Zink wird aber angegeben, dass die Einwirkung auf die Platte „spontan" erfolgt sei, d. h. ohne dass das Metall vorher belichtet wurde.

Die Wirkungen von besonntem Papier und von blankem Zink auf die photographische Platte scheinen nach den Versuchen von Blaas und Czermak recht ähnlich zu sein, die Ursachen der Erscheinungen halte ich für völlig verschieden. Es liegt nahe, in dem von Nernst mit so grossem Erfolge in die Elektrochemie eingeführten elektrolytischen Lösungsdrucke den Urheber der Erscheinung am Zink zu vermuten. Durch den Lösungsdruck werden positive Ionen in die Umgebung des Metalles entsendet, die ionisierend auf das Silbersalz der photographischen Platte oder auf die Jodkaliumlösung des Papieres wirken. Die Wirkung wird um so kräftiger eintreten, je grösser der Lösungsdruck des Metalles oder mit anderen Worten, je elektropositiver das betreffende Metall ist. Zur Prüfung dieser Vermutung sind also Metalle heranzuziehen, deren Lösungsdruck grösser ist als der von Zink. Es sind dies Kalium, Natrium und Magnesium. Kalium und Natrium überziehen sich an feuchter Luft augenblicklich mit einer dichten Schicht von Hydroxyd. Es müssen daher Versuche mit diesen Metallen in einem Raume erfolgen, der nur äusserst geringe Spuren von Feuchtigkeit enthält. Ein solcher Raum steht mir hier nicht zur Verfügung. Mit Magnesium jedoch fand ich sehr schöne Ergebnisse. In ein Blech aus diesem Metalle wurde mittels eines Federmessers die Jahreszahl in Spiegelschrift eingekratzt. Das Blech wurde hierauf mit der Schriftseite nach unten auf trocknes Jodkaliumstärkepapier gelegt. Schon nach wenigen Minuten war die Zahl braun auf weissem Grunde vollständig klar auf dem Papiere ersichtlich.[1]) Bei einem in gleicher Weise behandelten Zinkbleche erforderte es zwei bis drei Stunden, bis die Schrift ebenso klar zu Tage trat. In beiden Fällen

1) J. Blaas u. P. Czermak, diese Zeitschr. 5, 363, 1904.

1) Die im Papiere enthaltene Stärke scheint keine Rolle zu spielen, da der Versuch in ganz gleicher Weise gelingt mit Filterpapier, das mit einer wässrigen Lösung von Jodkalium getränkt und dann getrocknet wurde. Das braune, am Stärkepapier erzeugte Bild schlägt in Violett um, sobald jenes befeuchtet wird.

hoben sich auch die Grenzen des Bleches vom Papiere deutlich ab. Auch Kadmium, das bereits einen bedeutend niedrigeren Lösungsdruck besitzt wie Zink, gab nach vier bis fünf Stunden ziemlich gut erkennbare Abdrucke.

Nun besitzt nach Ostwald Aluminium in seiner Sulfatlösung einen grösseren Lösungsdruck als Kadmium in den gleichen Verhältnissen. Nach der aufgestellten Hypothese müsste also Aluminium gleichfalls auf Jodkalium einwirken. Im Gegensatze zu den Beobachtungen von Blaas und Czermak zeigte es sich auch, dass sich vollkommen blankes Aluminium in der überraschend kurzen Zeit von wenigen Minuten sehr gut abbildete. Wird ein frisch polierter Ring aus diesem Metalle auf schmale Streifen von Glimmer derart aufgelegt, dass zwischen ihm und dem Papiere eine Luftschicht entsteht, dann erhält man nur an den Stellen, wo der Ring nicht auf dem Glimmer aufliegt, seine Stücke abgebildet. Durch Glimmer geht also die Wirkung nicht hindurch. Auch durch Glas und durch dünne Metallschichten, z. B. Stanniol, entstehen keine Bilder, wohl aber durch gewöhnliches Papier. Mit der Entfernung der Metallfläche vom Papier nimmt die Wirkung sehr stark ab. Das Bild des Ringes verbreitert sich mit der Entfernung, wovon man sich leicht mit einem Zirkel überzeugen kann, die Ränder des Ringes werden unscharf. Die Erscheinung würde demnach, wie nach der Hypothese zu erwarten stand, den Charakter einer Strahlung besitzen.

Verschiebt man den Ring, nachdem er bereits einen Abdruck hervorgerufen hat, auf dem Jodkalium-Papier, ohne ihn von neuem zu polieren, dann erhält man nach einer Reihe von Minuten abermals ein Bild, das aber bedeutend schwächer ist wie das erste. Zuweilen gelingt bei weiterem Verschieben noch ein drittes schwaches Bild. Die Feuchtigkeit der Luft scheint die zur Erzeugung eines Bildes erforderliche Expositionszeit wesentlich zu beeinflussen.

Magnalium, die bekannte Machsche Legierung aus Magnesium und Aluminium, übertrifft in seiner Wirkung das Aluminium bedeutend. Für Vorlesungsversuche ist es daher neben Magnesium in erster Linie zu empfehlen.[1])

Eisen, Zinn, Blei, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold und Platin verhalten sich zu Jodkalium vollkommen passiv.

Wenn man auf nicht blankem Magnesium und Zink Zeichnungen mit Graphit ausführt, so bilden sie sich vollkommen scharf auf dem Papiere ab. Wird hingegen das Zinkblech mit Strichen aus Magnesium versehen, das Magnesiumblech mit Strichen aus Zink, dann bleibt die Wirkung aus.

Es steht zu vermuten, dass die Grösse des Abstandes zweier Metalle in der Spannungsreihe für die Zeit, in der die Abbildung des elektronegativen Bestandteiles erfolgt, massgebend ist. Die „Elemente" Magnesium oder Zink, Wasserhaut, Graphit, sowie das von Czermak angewendete: Zink, wässerige Glyzerinlösung, Kohle besitzen eine hohe elektromotorische Kraft, während die Kombinationen aus Magnesium und Zink nur eine verhältnismässig geringe aufweisen.

Die wenigen mitgeteilten Versuche bitte ich als orientierende anzusehen. Im physikalischen Institute wird sich Gelegenheit finden, die Versuche nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen und zu erproben, ob die ausgesprochene Vermutung nach dem Grunde der Erscheinungen auch standhalten wird.

Millstatt a. See, Mitte September 1904.

(Eingegangen 19. September 1904.)

1) Wie ich nachträglich gefunden habe, genügen 20 Sekunden Berührung eines Rohres aus Magnalium mit dem Jodkaliumpapiere, um einen bemerkbaren Jodring hervorzurufen.

Wärmeleitung in Gasgemischen.

Von Alexandra Wassiljewa.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen.)

1. Theorie der Wärmeleitung in Anwendung auf Gasgemische.

Die kinetische Gastheorie liefert für die Wärmeleitung des Gases eine Formel, die folgende Form hat:

$$\Gamma = \frac{\varkappa R \varrho \bar{c} \lambda}{(\gamma - 1) M} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \tag{1}$$

Der Koeffizient von $\frac{\partial T}{\partial z}$ ist das, was man Wärmeleitungsfähigkeit L des Gases nennt.[1]) Darin bedeutet ϱ die Gasdichte, $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit und λ die mittlere Weglänge eines Moleküls, M das Molekulargewicht des Gases, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, wo c_p und c_v die auf die Masseneinheit bezogenen spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen und konstantem Druck sind, R die allgemeine Gaskonstante und $\varkappa$ einen Proportionalitätsfaktor. Da ferner $\varkappa \varrho \bar{c} \lambda = R$ den Reibungskoeffizient des Gases bedeutet und $\frac{R}{M} = c_v(\gamma - 1)$ ist, so wird der Ausdruck für L leicht auf die übliche Form

$$L = c_v R \tag{2}$$

gebracht (ausgedrückt in willkürlichem Wärme-

1) Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, 87.

mass). Das ist die bekannte Beziehung zwischen dem Wärmeleitungskoeffizienten, der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen und dem Reibungskoeffizienten des Gases.

Haben wir statt eines Gases ein Gemisch aus zwei Bestandteilen, so werden an dem Transport der Wärme beide Molekülarten teilnehmen, so dass wir die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit vom Gasgemisch transportierte Wärmemenge aus zwei Teilen bestehend denken können: aus der Wärmemenge, die durch die erste und aus derjenigen, die durch die zweite Molekülart transportiert wird. Bezeichnen wir diese Wärmemenge ganz allgemein durch

$$\Gamma = L \cdot \frac{\partial T}{\partial z},$$

wo L jetzt den Wärmeleitungskoeffizient des Gemisches bedeutet, so besteht die Aufgabe darin, diesen Koeffizienten in die beiden Bestandteile zu zerlegen, von denen jeder sich auf das einzelne Gas bezieht.

Um den Gang der Betrachtungen verständlich zu machen, kehren wir zuerst wieder zu dem Fall eines einzigen Gases zurück und nehmen an, wir hätten in der Volumeneinheit n Mol. dieses Gases, die wir uns aus n_1 und n_2 Mol. bestehend denken, so dass $n = n_1 + n_2$ ist. Dann können wir offenbar den Wärmeleitungskoeffizienten L in solche zwei Teile zerlegen:

$$L = \frac{n_1}{n_1+n_2}\frac{\varkappa\varrho_1\bar{c}_1\lambda_1}{(\gamma_1-1)M_1} + \frac{n_2}{n_1+n_2}\frac{\varkappa\varrho_1\bar{c}_1\lambda_1}{(\gamma_1-1)M_1} \tag{3}$$

Hier haben alle Grössen dieselbe Bedeutung, wie in der Formel (1) und beziehen sich auf das allein vorhandene Gas. Lassen wir jetzt die Temperatur und den Druck des Gases unverändert und denken uns die n_2 Mol. durch dieselbe Zahl einer anderen Molekülart ersetzt; dadurch ändert sich der Ausdruck (3) in der Weise, dass in dem zweiten Glied an Stelle von ϱ_1, $\bar{c}_1$, γ_1, M_1 die entsprechenden Grössen ϱ_2, $\bar{c}_2$, γ_2, M_2 für das zweite Gas treten; im ersten Glied bleiben sie unverändert. Anders ist es mit der mittleren freien Weglänge des Moleküls. Diese Grösse hängt, wie bekannt, von der Häufigkeit, mit der die Zusammenstösse dieses Moleküls mit den übrigen erfolgen, ab; für die Häufigkeit der Zusammenstösse aber ist der Durchmesser der einen und der anderen Molekülart massgebend. Wird also zu dem ersten Gas ein zweites beigemischt, so wird dadurch die mittlere freie Weglänge der beiden Gase verändert. Bezeichnen wir diese durch gegenseitige Anwesenheit zweier Molekülarten veränderten mittleren Weglängen λ_1' und λ_2', so geht (3) im Fall eines Gemisches in folgenden Ausdruck über:

$$L = \frac{n_1}{n_1+n_2}\frac{\varkappa R\varrho_1\bar{c}_1\lambda'_1}{(\gamma_1-1)M_1} + \frac{n_2}{n_1+n_2}\frac{\varkappa R\varrho_2\bar{c}_2\lambda'_2}{(\gamma_2-1)M_2} \tag{4}$$

Für λ_1 benutzen wir den von Boltzmann[1]) angegebenen Ausdruck:

$$\lambda'_1 = \frac{1}{\pi\left(s_1^2 n_1\sqrt{2} + \sigma^2 n_2\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}}\right)}$$

und dem entsprechend

$$\lambda'_2 = \frac{1}{\pi\left(s_2^2 n_2\sqrt{2} + \sigma^2 n_1\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}}\right)}.$$

Darin bedeuten: n_1 und n_2 die Zahlen der beiden Molekülarten in der Volumeneinheit; m_1 und m_2 die Massen der Moleküle; s_1 und s_2 ihre mittleren Durchmesser; der Grösse σ ist die Bedeutung $\sigma = \frac{s_1+s_2}{2}$ zuzuschreiben; das zweite Glied im Nenner des obigen Ausdruckes entsteht also durch die Zusammenstösse der einen Molekülart mit der anderen, das erste Glied durch die Zusammenstösse gleichartiger Moleküle untereinander; im Fall eines Gases geht der Ausdruck in $\lambda = \frac{1}{\pi s^2 n\sqrt{2}}$ über. Nehmen wir ferner in Betracht, dass

$$\varkappa\varrho_1\bar{c}_1\lambda_1 = \Re_1 \quad \text{und} \quad \varkappa\varrho_2 c_2\lambda_2 = \Re_2$$

ist, wo $\lambda_1 = \frac{1}{\pi s_1^2 n\sqrt{2}}$ und $\lambda_2 = \frac{1}{\pi s_2^2 n\sqrt{2}}$ die mittleren freien Weglängen, $\Re_1$ und $\Re_2$ die Reibungskoeffizienten der beiden einzelnen Gase sind, so bekommen wir

$$\varkappa\varrho_1\bar{c}_1\lambda'_1 = \frac{\lambda'_1}{\lambda_1}\Re_1$$

und

$$\varkappa\varrho_2\bar{c}_2\lambda'_2 = \frac{\lambda'_2}{\lambda_2}\Re_2$$

und, für λ_1, λ_2, λ_1', λ_2' ihre Ausdrücke eingesetzt:

$$\frac{\lambda'_1}{\lambda_1} = \frac{\pi s_1^2 n\sqrt{2}}{\pi\left(s_1^2 n_1\sqrt{2} + \sigma^2 n_2\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}}\right)} = \frac{n}{n_1}\cdot\frac{1}{1 + \frac{n_2}{n_1}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sigma}{s_1}\right)^2\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}}},$$

$$\frac{\lambda'_2}{\lambda_2} = \frac{\pi s_2 n\sqrt{2}}{\pi\left(s_2^2 n_2\sqrt{2} + \sigma^2 n_1\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}}\right)} = \frac{n}{n_2}\cdot\frac{1}{1 + \frac{n_1}{n_2}\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sigma}{s_2}\right)^2\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}}}.$$

1) ibid., S. 70. Unter etwas verschiedenen Annahmen haben Clausius und Maxwell für die mittlere freie Weglänge des Moleküls Formeln angegeben, die sich voneinander ein wenig unterscheiden. Ich benutze hier die von Boltzmann angeführte Maxwellsche, da sie erstens unter allgemeineren Ansätzen abgeleitet ist, zweitens weil sie mit den Beobachtungen viel besser stimmt, als die Clausiussche.

Bezeichnen wir die für alle Mischungsverhältnisse konstanten Grössen

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sigma}{s_1}\right)^2\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}}=A,$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sigma}{s_2}\right)^2\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}}=B,$$

so werden wir haben:

$$\varkappa\varrho_1\bar{c}_1\lambda'_1=\frac{n}{n_1}\frac{R_1}{1+\frac{n_2}{n_1}A},$$

$$\varkappa\varrho_2\bar{c}_2\lambda'_2=\frac{n}{n_2}\frac{\Re_2}{1+\frac{n_1}{n_2}B}.$$

Tragen wir jetzt diese Ausdrücke in (4) hinein und berücksichtigen, dass $n=n_1+n_2$ und $\frac{R}{M_1}=c_{1v}(\gamma_1-1)$, $\frac{R}{M_2}=c_{2v}(\gamma_2-1)$ ist, so nimmt (4) die Form an:

$$L=\frac{c_{1v}\Re_1}{1+\frac{n_2}{n_1}A}+\frac{c_{2v}\Re_2}{1+\frac{n_1}{n_2}B}.$$

Da aber $\frac{n_1}{n_2}=\frac{p_1}{p_2}$ ist, wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Gase in der Mischung sind und da die Beziehungen

$$L_1=c_{1v}\Re_1,\ L_2=c_{2v}\Re_2$$

bestehen, wo L_1 und L_2 die Wärmeleitungskoeffizienten der beiden einzelnen Gase bedeuten, so bekommen wir den Wärmeleitungskoeffizient der Gasmischung schliesslich in der Form:

$$L=\frac{L_1}{1+\frac{p_2}{p_1}A}+\frac{L_2}{1+\frac{p_1}{p_2}B}. \qquad (5)$$

Die abgeleitete Formel lässt folgenden Schluss machen: im Fall $A=B=1$, d. h. wenn die mittlere Weglänge der Moleküle durch die Anwesenheit eines zweiten Gases nicht beeinflusst wäre, hätten wir einfach:

$$L=\frac{p_1}{p_1+p_2}L_1+\frac{p_2}{p_1+p_2}L_2,$$

d. h. der Wärmeleitungskoeffizient eines Gemisches würde sich aus den beiden Wärmeleitungskoeffizienten der Bestandteile einfach nach dem Verhältnis der Partialdrucke berechnen lassen; da aber im allgemeinen A und B von 1 verschieden sind, so muss die Grösse L von dem arithmetischen Mittel aus L_1 und L_2 sich unterscheiden: je nach dem A und B grösser oder kleiner als 1 sind, wird der Wärmeleitungskoeffizient des Gemisches eine Erhöhung oder Erniedrigung gegen das arithmetische Mittel aus L_1 und L_2 zeigen.

Gehen wir gleich zur Berechnung der Grössen A und B für den Spezialfall Wasserstoff-Sauerstoff Mischungen über, da gerade diese Mischungen von mir experimentell untersucht sind. In diesem Fall, unter Berücksichtigung, dass $\frac{m_1}{m_2}=\frac{1}{16}$ und $\sigma=\frac{s_1+s_2}{2}$ ist, bekommen wir:

$$A=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{s_1+s_2}{2s_1}\right)^2\sqrt{\frac{17}{16}},$$

$$B=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{s_1+s_2}{2s_2}\right)^2\sqrt{17},$$

folglich $A=\frac{1}{4}\left(\frac{s_2}{s_1}\right)^2 B$. Das Verhältnis $\frac{s_2}{s_1}$ kann aus dem Verhältnis der Reibungskoeffizienten der beiden Gase ausgerechnet werden, nämlich:

$$\frac{\Re_1}{\Re_2}=\frac{\varrho_1\bar{c}_1\lambda_1}{\varrho_2\bar{c}_2\lambda_2}=\frac{\varrho_1\bar{c}_1}{\varrho_2\bar{c}_2}\left(\frac{s_2}{s_1}\right)^2;$$

daraus ergiebt sich:

$$\left(\frac{s_2}{s_1}\right)^2=\frac{\Re_1\varrho_2\bar{c}_2}{\Re_2\varrho_1\bar{c}_2};$$

da in dem betreffenden Fall $\Re_1=0{,}0000885$, $\bar{c}_1=1700$, $\Re_2=0{,}0001959$, $\bar{c}_2=425$, $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}=16$, so ergiebt sich:

$$\left(\frac{s_2}{s_1}\right)^2=1{,}7956,\qquad \frac{s_2}{s_1}=1{,}34,\qquad A=0{,}452\,B,$$

und daraus

$$A=0{,}999,\ B=2{,}211.$$

Da A nur ganz wenig unter 1 liegt und B im Gegenteil viel grösser als 1 ist, so muss man für den Fall Wasserstoff-Sauerstoff Gemische in dem Wert des Wärmeleitungskoeffizienten eine Erniedrigung gegen das arithmetische Mittel aus den einzelnen Wärmeleitungskoeffizienten erwarten. Solch eine Erniedrigung ist auch stets beobachtet worden, wie die Beobachtungsresultate der 11 untersuchten Mischungen (S. 741) zeigen.

2. Methode der Untersuchung.

Die Wärmeleitung der Gasgemische wurde nach der sog. Abkühlungsmethode untersucht, mit der sich in der neueren Zeit am eingehendsten Winkelmann[1]) beschäftigt hatte. Diese Methode besteht darin, dass man einen erwärmten Körper, z. B. ein Thermometer, in einer Gasatmosphäre, deren äussere Wände bei konstanter Temperatur gehalten werden, abkühlen lässt und die Abkühlungsgeschwindigkeit beobachtet: je besser das Gas die Wärme leitet, um so grösser wird diese Geschwindigkeit. Es sei ϑ die konstante äussere Temperatur, τ_1 und τ_2 die Temperaturen des Thermometers in den Momenten t_1 und t_2, so lautet die bekannte Formel:

1) Wied. Ann. **48**, 180, 1893.

$$v \log e = \frac{\log(\tau_1 - \vartheta) - \log(\tau_2 - \vartheta)}{t_2 - t_1},$$

wo v das sog. logarithmische Dekrement und e die Basis der natürlichen Log. bedeutet. Bezeichnet ferner:

W den Wasserwert des Thermometers,
L den Koeffizienten der Wärmeleitung,
s „ „ der Strahlung,
c „ „ der Konvektion,

so haben wir folgenden Zusammenhang dieser Grössen mit dem beobachteten logarithmischen Dekrement:

$$Wv = L \cdot f + s \cdot \varphi + c\psi + g,$$

wo f, φ und ψ bestimmte, von der geometrischen Konfiguration des Gefässes und des erwärmten Körpers abhängige Funktionen sind; g bedeutet ein Korrektionsglied, das durch die Wärmeleitung des Thermometerstiels nach aussen bedingt ist.

Es genügt eine Eichung des Apparats mit zwei verschiedenen Gasen, deren Wärmeleitungskoeffizienten bekannt sind, um die unbekannten Funktionen f, φ, ψ, g zu eliminieren und mit Hilfe des beobachteten logarithmischen Dekrements den unbekannten Wärmeleitungskoeffizient eines dritten Gases zu ermitteln. In der That haben wir dann folgende drei Gleichungen:

$$Wv_1 = L_1 \cdot f + s \cdot \varphi + c_1\psi + g$$
$$Wv_2 = L_2 \cdot f + s \cdot \varphi + c_2\psi + g$$
$$Wv_x = L_x \cdot f + s \cdot \varphi + c_x\psi + g,$$

wo die Indexe 1 und 2 auf die beiden Gase mit bekannten Wärmeleitungskoeffizienten, der Index x auf das dritte Gas sich bezieht; die Strahlung bleibt in allen Fällen dieselbe. Daraus ergiebt sich:

$$W(v_x - v_1) = f(L_x - L_1) + (c_x - c_1)\psi$$
$$W(v_2 - v_1) = f(L_2 - L_1) + (c_2 - c_1)\psi.$$

Streng genommen, sind die c-Koeffizienten bei verschiedenen Gasen verschieden, wie es in meinen Untersuchungen über Konvektion in einer demnächst erscheinenden Arbeit nachgewiesen wird. Da aber in dem betreffenden Fall die Konvektion überhaupt nicht gross war — 1—2 Proz. —, wie es durch besonderen Versuch bei kleineren Drucken festgestellt wurde, so bleiben wir sicher innerhalb der Fehlergrenze, wenn wir $c_x - c_1 = 0$, $c_2 - c_1 = 0$ annehmen; dann bekommen wir aus den obigen Gleichungen:

$$\frac{v_x - v_1}{v_2 - v_1} = \frac{L_x - L_1}{L_2 - L_1},$$

woraus sich L_x ergiebt:

$$L_x = L_1 + (L_2 - L_1)\frac{v_x - v_1}{v_2 - v_1}.$$

Zur Kontrolle der Methode wurde die Eichung statt mit zwei, mit vier verschiedenen Gasen: Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure ausgeführt, indem aus drei Messungen mit Hilfe zweier bekannter Wärmeleitungskoeffizienten der dritte berechnet wurde. Unter Benutzung der Zahlen von Winkelmann:

	$L.$
Luft	$0{,}568\ (1 + 0{,}0019\ t) \cdot 10^{-4}$
H_2	$3{,}829\ (1 + 0{,}00175\ t) \cdot 10^{-4}$
O_2	$0{,}607\ (1 + 0{,}0019\ t) \cdot 10^{-4}$
CO_2	$0{,}327\ (1 + 0{,}00401\ t) \cdot 10^{-4}$

gab die Eichung für alle Gase Werte, die mit den früheren Beobachtungen in guter Übereinstimmung standen.

3. Versuchsanordnung.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Beckmannschen Thermometers ausgeführt, welches in den Hals eines passenden Glasgefässes fest eingekittet war. Die äussere Temperatur $\vartheta = 20^0$ wurde mit Hilfe eines Thermostaten hergestellt und gewöhnlich auf $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}{}^0$ konstant gehalten. Da die Beobachtungen sich auf ein Intervall von etwa 4^0 beziehen, sind die Wärmeleitungskonstanten auf die mittlere Temperatur 22^0 gerechnet. Die Temperaturen τ wurden bei gut leitenden Gasen jede 30 Sek., bei schlecht leitenden jede 60 Sek. notiert und daraus aus jeder Beobachtungsreihe von 5 bis 10 Werten für $v \log e$ ermittelt; diese Werte ergaben sich immer bis auf 1% konstant, so dass für jede Reihe dann das Mittel aus den einzelnen Werten genommen wurde. Für jede Gasmischung wurde die Messung mit 5—6 verschiedenen Füllungen wiederholt.

Wie oben erwähnt, wurden die Messungen mit verschiedenen Wasserstoff-Sauerstoff-Mischungen ausgeführt. Über die Darstellung dieser Mischungen möchte ich jetzt einige Worte sagen.

Die Mischungen wurden elektrolytisch aus einer 15proz. Lösung von Kalilauge an den Nickelelektroden eines Voltameters hergestellt, das folgendermassen eingerichtet war: ein Schenkel einer U-förmigen Glasröhre war offen und betrug im unteren Teil eine Elektrode (a), der andere Schenkel war geschlossen, unten mit zwei Elektroden (b) und (c) und oben mit einem seitlichen Ansatzröhrchen, das zum Apparat führte, versehen. Verbindet man die Elektrode (a) — Zweig (A) — und die Elektrode (b) — Zweig (B) — mit dem einen Pol der Akkumulatorenbatterie, z. B. mit dem negativen, und die Elektrode (c) — Zweig (C) — mit dem positiven, so kann man durch geeignete Widerstände w_1 und w_2 in den Zweigen (A) und (B) den sich an den Elektroden (a) und (b) entwickelnden Wasserstoff in beliebigen Verhältnissen zwischen dem offenen und geschlossenen Schenkel verteilen; der geschlossene Schenkel

wird in diesem Falle also eine Mischung enthalten, in der sich auf 1 gr äquiv. Sauerstoff $\frac{2w_1}{w_1 + w_2}$ gr äquiv. Wasserstoff befinden. Statt die Widerstände w_1 und w_2 direkt zu messen, wurden mit Hilfe eines Torsionsgalvanometers die Spannungen an den Enden zweier gleichen, früher ausgemessenen Widerstände in den Zweigen (A) und (B) gemessen. Die daneben eingeschalteten Regulierwiderstände erlaubten diese Spannungen, und also auch die Stromstärken in den Zweigen (A) und (B), im gewünschten Verhältnis zu verteilen.

Um die Polarisation unschädlich zu machen, wurde der Strom von einer 72 Volt-Batterie abgenommen. Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die einzelnen Werte von $v \log e$ beziehen sich auf verschiedene

Proz. H_2 . . .	100	94,74	85,71	75	66,67	50	25	20	15,38	12,5	6,06	3,26	—
Proz. O_2 . . .	—	5,26	14,29	25	33,33	50	75	80	84,62	87,5	93,94	96,64	100
$v \log e \cdot 10^6$.	6373	6047	5292	4639	4079	3329	2306	2154	2050	1918	1756	1674	1646
	6383	6047	5273	4652	4059	3310	2292	2122	2040	1922	1746	1655	1620
	6312	6027	5290	4645	4129	3318	2301	2155	2032	1917	1758	1673	1614
	6351	6052	5304	4612	4116	3315	2334	2155	2038	1933	1760	1649	1636
	6366	6022	5293	4602	4114	3321	2328	2120	2052	1928	1754	1670	1621
	6413						2332		2048	1914	1753		1623
Mittel	6366	6038	5292	4630	4099	3319	2316	2141	2043	1922	1753	1664	1627
$L \cdot 10^7$	3976	3744	3217	2749	2373	1827	1112	989	919	834	714	651	633

Füllungen; das Mittel aus ihnen wurde für die Berechnung des entsprechenden Wärmeleitungskoeffizienten L benutzt. Für reinen Wasserstoff und reinen Sauerstoff wurden die oben angeführten Zahlen von Winkelmann gebraucht. Die Zusammensetzung der Mischungen ist in der oberen Zeile angegeben. Alle Werte von L beziehen sich auf $\vartheta = 22^0$.

4. Zusammenstellung der Beobachtungsresultate mit den theoretischen Werten.

Die im ersten Abschnitt abgeleitete Formel (5) erlaubt mit Hilfe der berechneten Konstanten $A = 0{,}999$, $B = 2{,}211$ für jeden Wert $\frac{p_1}{p_2}$ den entsprechenden Wärmeleitungskoeffizient berechnen. Thut man das und vergleicht die so berechneten Zahlen mit den Beobachtungsresultaten, so sieht man, dass die berechneten Werte stets grösser ausfallen, als die beobachteten, dass die berechneten Konstanten A und B also etwas zu klein sind. Behält man aber die oben berechnete Beziehung: $A = 0{,}452\,B$ bei, eliminiert mit Hilfe dieser Beziehung eine der beiden Konstanten aus (5) und berechnet dann aus dieser Gleichung die andere Konstante für irgendeine Beobachtung, so bekommt man $B = 3{,}064$ und also $A = 1{,}379$, Werte, die sich zu den rein theoretisch berechneten verhalten, wie 1,38 : 1. Die vorliegende Tabelle

H_2	O_2	L ar. M 10^7	L beob. 10^7	L ber. 10^7	Differenz Proz.
Prozent					
100	—	3976	—	3976	—
94,74	5,26	3800	3744	3704	+1,1
85,71	14,29	3498	3217	3267	−1,5
75	25	3140	2749	2787	−1,4
66,67	33,33	2862	2373	2443	−3,0
50	50	2305	1827	1879	−3,0
25	75	1469	1112	1088	+2,2
20	80	1301	989	971	+1,8
15,38	84,62	1156	919	891	+3,0
12,5	87,5	1050	834	815	+2,4
6,06	93,94	835	714	707	+1,0
3,36	96,64	746	651	670	−3,0
—	100	633	—	633	—

enthält unter L ber. die nach der Formel (5) mit Hilfe dieser neuen Konstanten $A = 1{,}379$, $B = 3{,}064$ berechneten Werte der Wärmeleitungskonstanten, unter L beob. die beobachteten Werte; rechts stehen die Differenzen zwischen L beob. und L ber.; die Übereinstimmung ist ganz befriedigend. Links, unter L ar. M. sind die nach dem Mischungsverhältnis aus L_1 und L_2 berechneten Werte angeführt; wie es auch aus der Formel vorauszusehen war, liegen die beobachteten Werte immer unterhalb des arithmetischen Mittels aus L_1 und L_2.

Um also die Beobachtungsresultate mit den theoretischen Werten in gute Übereinstimmung zu bringen, mussten wir die theoretisch berechneten Konstanten A und B mit einem experimentell gefundenen Faktor 1,38 multiplizieren. Dieser Korrektionsfaktor kann vielleicht dadurch entstanden sein, dass die Wirkungssphäre σ in Wirklichkeit nicht $\frac{s_1 + s_2}{2}$ ist, sondern grösser, da die verschiedenartigen Moleküle sich bei dem Zusammenstoss auch anders verhalten können, als die gleichartigen; in unserem Fall wäre es also $\sigma = \sqrt{1{,}38} \cdot \frac{s_1 + s_2}{2}$ anzunehmen. Es wurde schon oben erwähnt, dass die Benutzung der Maxwellschen Formel für mittlere freie Weglänge zur besseren Übereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten führt,

als der von Clausius berechneten[1]); die nach der letzteren Formel berechneten Werte führe ich nicht an, da sie mit den Beobachtungen sehr schlecht stimmen: die Differenzen sind nicht nur sehr gross, sie zeigen auch einen bestimmten Gang.

Zum Schluss möchte ich noch einige Worte über die übliche Beziehung

$$L = c_v \mathfrak{R} \tag{6}$$

in Anwendung auf Gasgemische sagen. Wir sahen, dass die Formel (5) uns eine ähnliche Beziehung zwischen L für das Gemisch und den Grössen c_v und $\mathfrak{R}$ der beiden Bestandteile gab. Nun kann man aber auch von dem Reibungskoeffizienten und der spezifischen Wärme bei konst. Volumen des Gemisches selbst sprechen und es entsteht die Frage, ob auch für Gemische die Beziehung zwischen diesen Grössen in der Form (6) existiert, d. h. ob wir die nach (5) additive Grösse L wenigstens annähernd dem Reibungskoeffizienten und der spezifischen Wärme bei konst. Volumen des Gemisches selbst proportional annehmen können. Von diesem Standpunkt aus müssen wir also das Gemisch als ein einheitliches Gas betrachten, und nun sind wir gezwungen, bei der Berechnung des Transportes der Wärme (oder Bewegungsgrösse) an Stelle der beiden vorhandenen Molekülarten mit solchen Molekülen zu operieren, die eine mittlere Masse, ein mittleres Volumen, mittleres Molekulargewicht u. s. w. besitzen. Führen wir diese Betrachtungen durch, so gelangen wir zu der Beziehung (6), aber erst das Experiment lässt entscheiden, ob solche Annäherung zulässig ist.

Auf solchen Betrachtungen beruht die von O. E. Meyer in seiner „Kinetischen Theorie der Gase"[2]) angeführte Theorie der inneren Reibung in Gasgemischen, die von Puluj[3]) entwickelt und an Gemischen aus Wasserstoff-Kohlensäure geprüft wurde. Seine Beobachtungen gaben eine annähernde Übereinstimmung mit dieser Theorie. Nach seiner Formel sind die in der folgenden Tabelle unter $\mathfrak{R}$ angegebenen Werte für die Reibungskoeffizienten der verschiedenen von mir untersuchten Mischungen berechnet. Unter c_v befinden sich die entsprechenden spezifischen Wärmen, die als rein additiv angenommen sind. Für reinen Wasserstoff und Sauerstoff sind für $\mathfrak{R}$ und c_v die Zahlen dem Werke von O. E. Meyer[4]) entnommen. Unter L ber. stehen die nach der Beziehung

$$L = 1{,}6027\, c_v \mathfrak{R} \tag{7}$$

us den ersten zwei Kolumnen berechneten Werte (über den Faktor 1,6027 vgl. O. E. Meyer, ibid. S. 294), unter L beob. meine Beobachtungsresultate. Obwohl die für reinen

H_2 (Prozent)	O_2 (Prozent)	$\mathfrak{R} \cdot 10^7$	c_v	L ber. 10^7	L beob. 10^7
100	—	885	2,4269	3442	3976
94,74	5,26	1128	2,3074	4171	3744
85,71	14,29	1386	2,1023	4671	3217
75	25	1573	1,8568	4682	2749
66,67	33,33	1672	1,6700	4475	2373
50	50	1801	1,2916	3728	1827
25	75	1906	0,7239	2211	1112
20	80	1919	0,6104	1878	989
15,38	84,62	1931	0,5056	1564	919
12,5	87,5	1934	0,4402	1364	834
6,06	93,94	1949	0,2841	887	714
3,36	96,64	1954	0,2326	728	651
—	100	1959	0,1563	491	633

Wasserstoff und Sauerstoff berechneten Zahlen viel kleiner sind als diejenigen, welche ich zur Berechnung meiner Beobachtungszahlen für Gemische gebraucht habe, sind die nach der Formel (7) für Gemische berechneten Werte stets grösser als die entsprechenden beobachteten. Von einer Übereinstimmung kann keine Rede sein, da einzelne berechnete Werte für Gemische sogar den Wärmeleitungskoeffizient des reinen Wasserstoffes überschreiten, was in keiner Weise durch die Beobachtung bestätigt wurde.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die wertvollen Ratschläge bei Ausführung derselben meinen besten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 9. Oktober 1904.)

1) Boltzmann, ibid. S. 65 u. 70.
2) II. Auflage, S. 200.
3) Wien. Sitzungsber. **79**, 2, 97 u. 745 1879; Carls Repert. **15**, 590.
4) ibid. S. 294.

Einige Beobachtungen über die Wirkung des Lochunterbrechers.

Von K. R. Johnson.

Die zur Feststellung der Wirkungsweise der Flüssigkeitsunterbrecher angestellten Versuche beziehen sich immer auf die bei der praktischen Anwendung derselben sich abspielenden Vorgänge, ohne diejenigen Erscheinungen zu berücksichtigen, die bei anderen Versuchsbedingungen, z. B. beim Ausschalten der Induktionsspule aus dem Stromkreise, auftreten. Die im folgenden zu beschreibenden Versuche sind im Gegenteil unter Benutzung eines beinahe induktionslosen Stromkreises angestellt worden, indem die Strombahn nur aus der Batterie und deren Zuleitungsdrähten samt dem im Kreise eingeschalteten Unterbrecher bestand. Um die Versuchsbedingungen variieren zu können, habe ich dem Lochunterbrecher die in der Fig. 1 veranschaulichte Form erteilt. Das innere Gefäss besteht aus einem Trinkglase T, dessen Boden mit einer kreisförmigen Öffnung versehen

ist, deren Durchmesser zum mindesten 1 cm beträgt. Diese Öffnung wird durch eine unten dicht am Boden gekittete Scheibe *s s* verschlossen und diese Scheibe ist in der Mitte an *o* durchgebohrt. Durch das Loch *o* kommunizieren also die beiden Gefässe *T* und *G*. Das Gefäss wurde mit einer Alaunlösung gefüllt und die Lösung wurde mit einer kleineren Quantität verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Betriebsspannung wurde von einer Akkumu-

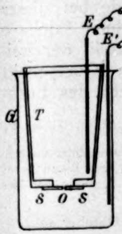

Fig. 1.

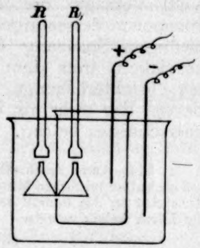

Fig. 2.

latorenbatterie von 110 Volt geliefert. Der Lochdurchmesser *o* betrug etwa 1,5 mm., die Elektroden *E* und *E'* bestanden aus Aluminiumblech und die Bodenscheiben *s s* wurden aus verschiedenartigen Materialien hergestellt, wie Glas, Glimmer, mit Firnis bestrichenes oder mit Siegellack überzogenes Papier u. s. w. Die am Boden angebrachte Scheidewand gestattete mithin ein beliebiges Variieren der Länge der im Loche befindlichen Flüssigkeitssäule. Das Variieren der Dicke der Bodenscheibe ergab nur unbedeutende Variationen in den beobachteten Erscheinungen, indem die Stromstärke immer zwischen 0,5 u. 1,0 Amp. lag, während die Temperatur eines im inneren Gefässe eingesenkten Thermometers bis auf 42 oder 45° C. stieg, obwohl die Dicke der Bodenscheibe von dem dünnsten Glimmerblättchen bis zu einer Glasscheibe von etwa 0,8 mm Dicke variiert wurde. Um eine ungefähre Vorstellung von der im Loche herrschenden Temperatur zu erhalten, wurden verschiedenartige Bodenscheiben benutzt, und es ergab sich dabei, dass beim Überziehen des Bodenpapieres mit Siegellack der Lack am Rande des Loches schmolz und kraterförmig aufschwoll. Dagegen erlitt das gefirniste Papier keine Einwirkung von der im Loche herrschenden Temperatur, die demgemäs zwischen dem Schmelzpunkte des Siegellackes und der Verkohlungstemperatur des Papieres liegen muss. Dass die Temperatur so mässig erscheint, hängt offenbar von der lebhaften Strömung der Flüssigkeit ab. Mit dem Verlegen des Loches zum Boden des inneren Gefässes wurde eine Aufsammlung der im Loche entwickelten Gase beabsichtigt, denn ich glaubte, die Gasbläschen würden dabei sämtlich in das innere Gefäss emporsteigen. Dies erwies sich jedoch als ein Irrtum, denn die Gasbläschen stiegen nur zum Teil aufwärts, während ein anderer Teil derselben vom Loche nach unten gingen, um bald wieder aufwärts zu steigen, wobei sie sich unter dem Boden des inneren Gefässes zu Blasen sammelten, ohne durch das Loch aufsteigen zu können. Das Herabsteigen der Gasbläschen hängt von einer nach unten verlaufenden Strömung der Flüssigkeit ab. Die Strömung kann man am besten beobachten, wenn man eine allzu geringe Menge Schwefelsäure der Alaunlösung zusetzt, wobei keine Gasentwickelung zustande kömmt. Dabei zeigen sich Schlieren in der Flüssigkeit, die einerseits aufwärts, andererseits nach unten gerichtet sind. Die Richtung derselben deutet mithin an, dass sowohl eine Strömung nach oben als eine andere Strömung nach unten durch das Loch fliessen, und demzufolge ist es nicht möglich, die Gasbläschen sämtlich im inneren Gefässe aufsammeln zu können, denn sie werden immer zum Teil von der nach unten gehenden Strömung mit fortgerissen.

Weil indessen die oben beschriebene Anordnung für die Aufsammlung der Gase sich nicht geeignet erwies, so wurde die übliche Form des Lochunterbrechers für diesen Zweck benutzt. Zwei Trichter wurden mittels Siegellack, wie die Fig. 2 angiebt, befestigt, und oberhalb der Trichter wurden die Röhren *R* und *R'* angebracht. Zwar konnte ich dabei nicht vollständig verhindern, dass einige Gasbläschen ausserhalb des Trichterrandes zuweilen aufstiegen und entwichen. Der Verlust war jedoch immer sehr unbedeutend. Die Gasmengen verteilten sich je nach der Neigung der Becherwand in höchst variierenden Verhältnissen zwischen den beiden Röhren *R* und *R'*. Die Verteilung der Gasmengen hing in der Weise von der Neigung der Wand ab, dass diejenige Röhre, nach welcher das Loch schief aufwärts gerichtet war, stets das grössere Gasvolumen enthielt. Wenn das innere Becherglas senkrecht gestellt wurde, und die Wand desselben am Loche keine Neigung hatte, so trat eine eigentümliche Erscheinung auf, die die beabsichtigte gleiche Verteilung der Gase vollständig störte. Nach dem Schliessen des Kreises wurde nämlich der Strom innerhalb einer Sekunde vollständig abgebrochen. Nach dem Austreiben der ersten kleinen Bläschen aus dem Loche sammelten sich nämlich die folgenden in eine Blase, die im Loche sitzen blieb und die Öffnung vollkommen verschloss. Diese Gasblase stopfte den Strom, und sie kam niemals aus dem Loche heraus, wenn man nicht den Stromkreis zuerst mit dem Stromschlüssel öffnete und sodann

die Schliessung wieder herstellte, wobei sie aus dem Loche entwich. Dadurch stieg der Strom zwar wieder auf, aber nur, um bald durch eine neue Blase gestopft zu werden, und ich musste wieder durch Öffnen und Schliessen diese neue Blase entfernen u. s. w. Der Unterbrecher konnte demzufolge nicht funktionieren, weil die für das Heraustreiben der stopfenden Blase nötige Energie nur durch Bewegung des Stromschlüssels hervorgebracht werden konnte. Für das Aufsammeln der Gase wurde es deswegen nötig, das Becherglas ein wenig geneigt zu halten. Die Gasmengen wurden mit einer Lösung von Pyrogallussäure in Kalilauge auf Sauerstoff geprüft und ergab sich dabei, dass nur etwa $^1/_6$ des ganzen Gasvolumens absorbiert wurde. Die Gasmenge besteht mithin aus etwa 1 Teil Sauerstoff und 5 Teilen Wasserstoff, eine Zusammensetzung, die sich jedoch nicht als konstant erwies. Die geringe Menge Sauerstoff kann eigentlich nicht befremden, weil ja ein stechender Geruch von Ozon während des ganzen Versuches wahrgenommen wurde. Die Gase sind also als Zersetzungsprodukte des Wassers zu betrachten,

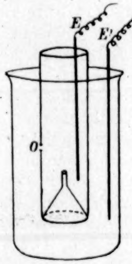

Fig. 3.

obwohl jedoch etwa 50 Proz. Sauerstoff als Ozon ausgeschieden und von der Lösung absorbiert wird.

Wie oben bemerkt, wird der Strom von einer Gasblase von Sauerstoff und Wasserstoff gestopft, nicht von einer Dampfblase, und wenn wir eine Kontinuität in den Vorgängen annehmen dürfen, so mögen wir daraus schliessen, dass die Unterbrechung des Stromes beim Einschalten der Primärspule eines Funkeninduktors auch von der entwickelten Menge von Sauerstoff und Wasserstoff herrührt. Eine besonders eigentümliche Erscheinung habe ich gefunden bei einem Versuche, den Lochunterbrecher mit einem Dampfunterbrecher zu kombinieren.[1]) Das innere Gefäss bestand aus einem Glascylinder von 30 mm Durchmesser, der unten mit einem eingekitteten Trichter bis auf die 8 mm lange Trichterröhre verschlossen war. An der Seite des Cylinders war ein kleines Loch *o* (Fig 3) angebracht. Zur Erzeugung des Dampfes in der Trichterröhre brauchte der Apparat eine Spannung von etwa 60 Volt oder mehr. Bei Benutzung einer niedrigeren Spannung (20 bis 30 Volt) versagte die Dampfentwickelung vollkommen; dessenungeachtet wurde bei dieser niedrigen Spannung Gas im kleinen Loche *o* entwickelt, trotz dem Vorhandensein der weiten Trichteröffnung, die einen Querschnitt besass, der mehr als das Zehnfache des Lochquerschnittes betrug.

1) Eine kurze Beschreibung dieses Dampfunterbrechers soll nach einer brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Becquerel demnächst in den Compt. rend. erscheinen, auf die ich hier der Kürze halber verweise.

(Eingegangen 2. Oktober 1904.)

Berichtigung.

In der Mitteilung des Herrn J. J. Taudin Chabot „Versuch eines Modells und ein Seitenstück zur Radioaktivität" (diese Zeitschr. **5**, 594, 1904) ist auf Seite 595, 2. Spalte, 4. Zeile von unten statt „paninkompressibel" „paeninkompressibel" zu lesen.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Der Privatdozent für allgemeine Physik an der Universität Berlin und Mitglied der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg Professor Dr. Otto Lummer wurde zum Nachfolger des in den Ruhestand getretenen Geheimrat Professor Dr. O. E. Meyer zum ordentlichen Professor der Experimentalphysik an die Universität Breslau, der Professor London in Breslau als Professor der Mathematik nach Bonn als Nachfolger des Professors Heffter berufen.

Dem Privatdozenten der Elektrotechnik an der Karlsruher Technischen Hochschule, Ole Sivert Bragstad ist ein Lehrauftrag erteilt worden für Theorie der Wechselströme, Elektrische Bahnen etc.

Der a. o. Professor der Meteorologie und Klimatologie an der böhmischen Universität in Prag Dr. Augustin wurde zum Ordinarius ernannt.

Der ordentliche Professor der mathematischen Physik an der Universität Innsbruck, Dr. phil. Karl Exner, Mitglied der Wiener Akademie der Wissenschaften, ist anlässlich seines Übertritts in den Ruhestand zum Hofrat ernannt worden.

Am 23. September starb in Modena der ord. Professor der Geometrie Dr. Francesco Chizzoni, 56 Jahre alt, am 2. Oktober der Professor der Physik Dr. Karl Selim Lemström in Helsingfors.

Für die Redaktion verantwortlich Privatdozent Dr. Emil Bose in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.